Studien über das Iridium.
Das Atomgewicht des Iridiums.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Diedrich Hoyermann

aus Nürnberg.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juni 1910.

ACAD. UNIVERSITÄTS BIBL.

Erlangen.

K. B. Hof- und Universitätsbuchdruckerei von Junge & Sohn.

1911.

228

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. Fischer.
Dekan: Herr Geh. Hofrat Professor Dr. Luchs.

Meinen lieben Eltern.

Studien über das Iridium.
Das Atomgewicht des Iridiums.

Von Diedrich Hoyermann.

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Im Laufe der letzten Jahre hat A. Gutbier das Gebiet der Platinmetalle einer Neubearbeitung unterzogen. Endzweck aller dieser Studien ist, die Atomgewichte dieser Elemente unter Zuhilfenahme der neuen Arbeitsmethoden, die die klassischen Untersuchungen von Th. W. Richards[1]) gezeitigt haben, und unter Verwendung besonders gut geeigneter Verbindungen neu zu bestimmen.

Die Auswahl derartiger, für die Atomgewichtsbestimmungen brauchbarer Verbindungen ist nun nicht so leicht, als es dem Fernerstehenden erscheinen möchte. Es ist deshalb nicht zu verwundern, daß A. Gutbier und seine Mitarbeiter sich bei diesen Vorarbeiten lange aufhalten müssen, ehe durch eingehendes Studium die Eigenschaften aller möglicher Verbindungklassen aufgeklärt sind und die endgiltige Wahl der Analysensubstanz getroffen werden kann.

So bringt denn auch die vorliegende Arbeit, die sich besonders mit einer Neubestimmung des Atomgewichts von Iridium beschäftigt, noch Beiträge zur Kenntnis einiger anderer Iridiumverbindungen, die im Anschluß an die Studien A. Gutbiers notwendigerweise dargestellt und untersucht werden mußten.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in drei Teile: 1. Das Studium über die Pentachloro-aquo-irideate[2]), 2. die Unter-

---

[1]) Vgl. Theodore William Richards, „Experimentelle Untersuchungen über Atomgewichte". (Deutsche Ausgabe besorgt von I. Koppel). Hamburg und Leipzig. Verlag von Leopold Voss, 1909.

[2]) Nomenklatur nach A. Werner, „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie". II. Aufl. Braunschweig 1909.

suchung über Verbindungen des Iridechlorids mit Pyridin, a-Picolin und Chinolin und 3. eine Neubestimmung des Atomgewichts von Iridium.

I. Pentachloro-aquo-irideate.

In Gemeinschaft mit F. Falco hat A. Gutbier in den letzten Jahren eine sehr umfangreiche Untersuchung über die Alkalihalogenosalze des Rutheniums ausgeführt und die Resultate, soweit sie den rein präparatigen Teil dieser Arbeit betreffen, in der Dissertation seines Mitarbeiters[1]) niederlegen lassen.

Die Dissertation des Herrn F. Falco bildete den Ausgangspunkt für den ersten Teil meiner Untersuchungen.

Jas. Lewis Howe[2]) hatte im Jahre 1901 merkwürdige Halogenosalze des Rutheniums, die der allgemeinen Zusammensetzung $Me^{I}_{2}\left[Ru\begin{smallmatrix}OH_2\\Hal_5\end{smallmatrix}\right]$ entsprachen zuerst durch längeres Kochen der Alkali-hexahalogeno-rutheneate mit Alkohol und etwas Salzsäure erhalten.

Howe gibt allgemein zwei Methoden an, um zu diesen Aquosalzen zu gelangen. Er geht entweder von dem Hexachlorosalze aus, das er mit Alkohol, etwas Wasser und verdünnter Salzsäure kocht, oder er verwendet eine salzsaure Lösung von Ruthenichlorid, die er in der gleichen Weise mit Wasser, Alkohol und verdünnter Salzsäure sieden läßt, bis die Lösung von der anfänglich tiefroten Farbe in helles Gelb übergegangen ist, und die er schliesslich mit der entsprechenden Menge Alkalichlorid eindampft.

Durch die Arbeit von F. Falco wurden die Angaben von Howe durchaus bestätigt. Das Resultat der Falco'schen Untersuchung läßt sich kurz folgendermaßen zusammenfassen:

Er stellte dar: 1. Pentachloro-rutheniate, $Me^{I}_{2}\left[Ru\ Cl_5\right]$, H_2O; 2. Pentabromo-rutheniate $Me^{I}_{2}\left[Ru\ Br_5\right]$, H_2O; 3. Pentachloro-aquo-rutheneate $Me^{I}_{2}\left[Ru\begin{smallmatrix}OH_2\\Cl_5\end{smallmatrix}\right]$; 4. Pentabromo-aquo-

[1]) F. Falco, Erlangen, E. Th. Jakob 1909. Einer privaten Mitteilung des Herrn Prof. Dr. A. Gutbier entnehme ich, daß die Beschreibung aller dieser Versuche demnächst in einer Fachzeitschrift erscheinen wird.

[2]) J. Am. Chem. Soc. 23 (1901), 775; 26 (1903), 543 und 942.

rutheneate $Me^{I}_{2}\left[Ru\begin{matrix}OH_2\\Br_5\end{matrix}\right]$.

Zu den Pentahalogeno-rutheniaten gelangt man, indem man eine konzentrierte Lösung von Ruthenichlorid oder -bromid mit einer konzentrierten Lösung des entsprechenden Alkalihalogenids fällt. — Die Pentahalogeno-aquo-rutheneate, die uns hier hauptsächlich interessieren, erhielt F. Falco, von Ruthenichlorid oder -bromid oder auch von dem entsprechenden Pentahalogeno-rutheniat ausgehend, nach der von Howe angegebenen Methode, die jedoch in einzelnen Teilen abgeändert wurde. Danach gewinnt man am besten reine Aquosalze, wenn man die Lösung nach dem Kochen mit Alkohol und verdünnter Salzsäure nicht vollständig eindampft, sondern nur bis etwa $^3/_4$ ihres Volumens unter ständigen Erneuern des Alkohols einengt und im Vakuum auskristallisieren läßt.

Die Pentahalogeno-aquo-rutheneate sind, wie Falco in Bestätigung einer schon von Howe vertretenen Anschauung nachwies, aufzufassen als Analoga der gewöhnlichen Hexahalogeno-rutheneate $Me^{I}_{2}\left[Ru\ Cl_6\right]$, was dadurch bewiesen wird, daß die meist hellgelbe Lösung der Aquosalze beim Einleiten von Chlor die dunklere, olivengrüne bis braune Färbung des Hexahalogeno-rutheneats annimmt, indem ein Molekül Wasser durch ein Atom Chlor ersetzt wird.

Eine Umwandlung von Pentachlorosalzen in Hexachlorosalze ist nur möglich unter intermediärer Benutzung der Aquosalze. Ob auf anderem Wege, als in Lösung, die Darstellung der Hexahalogenoderivate noch gelingt, müssen weitere Versuche zeigen, mit denen man im Erlanger Laboratorium bereits beschäftigt ist.

Nach dem, was soeben über die Pentahalogeno-aquo-rutheneate gesagt worden ist, lag der Gedanke nahe, zu untersuchen, ob nicht auch das Iridium auf gleichem Wege Aquosalze von der Zusammensetzung $Me^{I}_{2}\left[Ir\begin{matrix}OH_2\\Hal_5\end{matrix}\right]$ zu bilden vermöge. Wir wurden in dieser Vermutung bestärkt durch die Tatsache, daß bei dem Iridium Hexachlorosalze nach der Formel $Me^{I}_{2}\left[Ir\ Cl_6\right]$ in der gleichen Zusammensetzung wie jene des Rutheniums existieren, von welchen sich ja die Aquosalze, wie oben

erwähnt, konstitutionell nur dadurch unterscheiden, daß bei denselben ein Atom Chlor durch ein Molekül Wasser ersetzt ist.

Die Möglichkeit auf dem von Howe und von Falco eingeschlagenem Wege, zu den gewünschten Iridiumverbindungen zu gelangen, erschien umso leichter, als Marcel Delèpine[1]) durch Reduktion der Hexachloroirideate mittelst der entsprechenden neutralen Oxalate bei Wasserbadtemperatur zu Verbindungen gelangte, die mit den von mir erhaltenen nach der Analyse und ihren chemischen Eigenschaften identisch sind. Der Farbe nach zeigen die von mir gewonnenen Salze allerdings einige Abweichungen von den von Delèpine dargestellten Verbindungen: So erhielt ich z. B. Caesium-pentachloro-aquoirideat in Gestalt von kleinen rotbraunen Kristallen, während Delèpine es als kleine olivenfarbene Kristalle beschreibt, die ich zwar auch bei der ersten Kristallisation gewann, die sich aber bei der Analyse nicht als rein erwiesen. Daher darf dieser Umstand nicht ohne weiteres auf eine Verschiedenheit der Salze schließen lassen, sondern scheint um so mehr erklärlich zu sein, als Delèpine selbst von seinen Salzen angibt, daß ihre Farbe je nach Größe verschieden ist und die Kristalle bald schwarz, bald braun, grünlichrot, olivengrün, gelblichgrün bis blaßgelb sind.

Delèpine erhielt diese Verbindungen nicht sofort in reinem Zustande; sie schieden sich vielmehr zunächst aus der durch Kochen des Hexachlorosalzes mit dem entsprechenden Oxalate entstandenen Lösung bei geeigneter Konzentration als Gemische von Di- und Trimetallsalzen aus.

Dieser Vorgang wird durch folgende Reaktionsgleichungen veranschaulicht, von denen die zweite eine umkehrbare Reaktion vorstellt.

$$\text{I. } 2\,Me^{I}_{2}\left[Ir\,Cl_6\right] + Me_2C_2O_4 = 2\,Me^{I}_{3}\left[Ir\,Cl_6\right] + 2\,CO_2.$$

$$\text{II. } Me^{I}_{3}\left[Ir\,Cl_6\right] + H_2O \rightleftarrows Me^{I}_{2}\left[Ir\,\begin{matrix}OH_2\\Cl_5\end{matrix}\right] + Me^{I}Cl.$$

Aus dem Gemisch der beiden Salze konnte Delèpine durch Umkristallisieren aus Wasser das reine Pentachloro-aquoirideat isolieren.

---

[1]) Bull. soc. chim. [4] 3 (1908), 907 und 909.

Das von mir eingeschlagene Verfahren, über das ich im experimentellen Teile noch berichten werde, ist kurz folgendes:

Natrium-hexachloroirideat, das durch Aufschließen von chemisch reinem Iridium mit Kochsalz im Chlorstrome erhalten worden war, wurde durch Fällen der Lösung mit Ammoniumchlorid in das Ammoniumsalz übergeführt, und dieses durch Einleiten von Chlorgas in wässriger Lösung zersetzt. Nach dem Eindampfen des Rückstandes in der Luftleere bis zur Syrupkonsistenz hinterblieb Iridechlorid, aus welchem durch Alkalichlorid das betreffende Alkali-hexachloro-irideat rein gefällt wurde.

Zur Darstellung der Aquoverbindung wurde das Alkali-hexachloro-irideat mit Wasser, Alkohol und verdünnter Salzsäure längere Zeit am Rückflußkühler gekocht, bis die ursprünglich tiefrote Lösung eine hellgelbe Farbe angenommenen hatte. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung konzentriert. Dabei erwies sich das von F. Falco vorgeschlagene Verfahren als zweckmäßig.

Die erhaltene Lösung durfte niemals vollständig auf dem Wasserbade eingedampft werden, da sich sonst die Aquosalze sehr leicht zersetzen. Aus diesem Grunde ist es auch nötig, bei der Einengung auf dem Wasserbade den sich verflüchtigenden Alkohol stets durch einige Tropfen wieder neu zu ersetzen. Nachdem die Lösung bis etwa $^3/_4$ ihres Volumens eingedampft war, ließ man in der Luftleere auskristallisieren.

Die Hauptschwierigkeit jedoch, die mit der Darstellung dieser Salze verbunden war, zeigte sich darin, daß die Verbindungen des Kaliums und Ammoniums, also $K_2\left[Ir\begin{smallmatrix}OH_2\\Cl_5\end{smallmatrix}\right]$ und $(NH_4)_2\left[Ir\begin{smallmatrix}OH_2\\Cl_5\end{smallmatrix}\right]$ sehr schwierig auskristallisieren und dann entweder stark durch das Alkalichlorid verunreinigt oder mit anderen intermediär entstehenden Produkten durchsetzt waren. Bei dem Rubidium- und Cäsiumsalz war weder das eine noch das andere der Fall, so daß hier vielleicht die verschiedene Löslichkeit der Salze eine Rolle spielen dürfte. Daneben ist auch die Entstehung von Salzgemischen von ähnlicher Zusammensetzung wie sie Delèpine angibt, so gut, wie sicher festgestellt worden.

Obwohl als Ausgangssubstanz sowohl Iridechlorid, das nach dem Kochen mit Alkohol mit der entsprechenden Menge Alkalichlorid versetzt wurde, als auch das umkristallisierte Alkalihexachloro-irideat benützt werden konnten, so erwies sich doch meistens die Verwendung des letzteren als zweckmäßiger. Hierbei lagen von vornherein äquimolekulare Mengen in der Lösung vor, was bei der großen Hygroskopizität des Iridechlorids und der damit verbundenen Schwierigkeit der Abwägung kaum immer erreicht werden konnte.

So wurden folgende Salze dargestellt: 1. Ammonium-pentachloro-aquo-irideat, $(NH_4)_2\left[Ir\begin{matrix}OH_2\\Cl_5\end{matrix}\right]$; 2. Kalium-pentachloro-aquo-irideat, $K_2\left[Ir\begin{matrix}OH_2\\Cl_5\end{matrix}\right]$; 3. Rubidium-pentachloro-aquo-irideat, $Rb_2\left[Ir\begin{matrix}OH_2\\Cl_5\end{matrix}\right]$; 4. Caesium-pentachloro-aquo-irideat, $Cs_2\left[Ir\begin{matrix}OH_2\\Cl_5\end{matrix}\right]$.

a) Analytische Methoden.

Bevor ich aber über meine Versuche berichte möchte ich noch kurz den von mir zur Analyse der Salze eingeschlagenen Weg beschreiben.

Durch die Zersetzung, die sämtliche Iridiumverbindungen beim Erhitzen im Wasserstoffstrome erleiden, ist der einfachste Weg zur Analyse gegeben.

Die Substanz wurde im Achatmörser feinst gepulvert und in ein tariertes, ausgeglühtes Porzellanschiffchen eingewogen. Man brachte das mit der Substanz gefüllte Schiffchen in ein Glasrohr und erhitzte das Salz im heißen Wasserstoffstrome. Man ließ unter luftfreiem Kohlendioxyd langsam erkalten, um so den Wasserstoff, den das Iridium leicht absorbiert, aber ebenso leicht bei wenig erhöhter Temperatur wieder abgiebt, zu vertreiben.

War die Substanz alkalihaltig, so wurde das Zersetzungsprodukt sorgfältig auf ein quantitatives Filter gebracht und mit warmem, wenig schwefelsäurehaltigen[1]) Wasser ausge-

[1]) Um Bildung von kolloidem Iridium zu verhindern.

waschen. Filter und Niederschlag wurde getrocknet, gesondert im gewogenen Rosetiegel verascht und an der Luft geglüht. Dann wurde nochmals im Wasserstoffstrom reduziert und wiederum unter sauerstofffreiem Kohlendioxyd abgekühlt.

Lag ein organisches Salz vor, so wurde das mit der Substanz gefüllte Schiffchen nach der Reduktion unter Wasserstoff und Erkalten im Kohlensäurestrome an der Luft geglüht, um den Kohlenstoff vollständig zu verbrennen. Da letzterer sich teilweise äußerst schwierig entfernen läßt, ist es zweckmäßig, von vornherein gleich längere Zeit im Wasserstoffstrome zu erhitzen, die Temperatur aber zu Beginn nur langsam zu steigern. Schließlich wurde das zurückbleibende Metall wie oben behandelt.

Zur Alkalibestimmung wurde das Glasrohr sorgfältig mit warmem, schwefelsäurehaltigen Wasser ausgewaschen, die Lösung mit dem, wie oben beschrieben, erhaltenen Filtrate vereinigt und in einer ausgeglühten und gewogenen Platinschale eingedampft. Der Rückstand wurde in bekannter Weise in Alkalisulfat übergeführt.

Die Stickstoffbestimmungen wurden nach der Methode von Dumas ausgeführt.

b) Darstellung des Ausgangsmaterials.

α) Natrium-hexachloroirideat.

Zur Verfügung standen 100 g chemisch reines pulverförmiges Iridium, das von der Firma W. C. Heraeus in Hanau nach einem eigenen Verfahren hergestellt und geliefert worden war. Davon wurden zunächst 40 g in folgender Weise in wasserlösliches Natrium-hexachlorosalz übergeführt.

Je 1 g Iridium wurde mit 3 g chemisch reinem Natriumchlorid in einer Achatschale aufs innigste verrieben, in ein Schiffchen aus Meißener Porzellan eingefüllt und in ein Verbrennungsrohr aus schwer schmelzbarem Glase gebracht. Man leitete einen langsamen Chlorstrom, der zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure zu passieren hatte, darüber und erhitzte das Gemisch mit einem Teklubrenner (mit

Schwalbenschwanzaufsatz) bis zum schwachen Glühen. Je feiner das Gemisch pulverisiert war, desto schneller, meistens aber im Verlauf von 10 bis 15 Minuten, sinterte die Masse zusammen, und man bekam schließlich eine grauschwarze Schmelze, die neben wenig nicht angegriffenem Iridium hauptsächlich Natrium-hexachloro-irideat enthielt[1]). Dieses löst sich in Wasser leicht auf.

β) Iridechlorid.

Man löste je 10 g des aufgeschlossenen Rohprodukts in wenig Wasser und filtrierte die erhaltene Lösung, um die geringe Menge des unaufgeschlossenen Iridiums zu entfernen, in einen Kolben, (s. Fig. 1) ein.

Das Trichterrohr wurde mit konzentrierter Ammoniumchloridlösung beschickt, der Hahn des tiefer eintauchenden zweiten Rohres geöffnet und Chlor hindurchgeleitet, bis die Flüssigkeit schwach mit Chlor gesättigt war; dies begünstigt die Abscheidung des Ammonium-hexachloro-irideats. Der Hahn des Einleitungsrohrs wurde jetzt geschlossen und der des Trichterrohrs geöffnet, so daß die Ammoniumchloridlösung langsam hinzutropfen konnte.

Schon bald, während von Zeit zu Zeit einige Blasen Chlor hinzugeleitet wurden, schied sich das Ammoniumsalz in Form kleiner, schwarzer, glitzernder Kriställchen ab, die sich am Boden des Kolbens sammelten. Die ursprünglich dunkelrote Lösung nahm dabei eine hellrote und schließlich gelbgrüne Farbe an.

Man filtrierte das ausgeschiedene Salz ab und kristallisierte es aus verdünnter Salzsäure unter Einleiten einiger Blasen Chlor um. Das so gereinigte Ammonium-hexachloro-irideat wurde zur Darstellung von Iridechlorid verwendet.

Zu diesem Zwecke wurde es in ein wenig Wasser suspendiert und durch Einleiten von Chlor zersetzt. Bei der aus 10 g

[1]) Die angegebene Methode schließt sich im wesentlichen an das Verfahren an, das K. Seubert — Ber. **11** (1878), 1767 — anläßlich einer Atomgewichtsbestimmung des Iridiums, wie folgt, beschreibt: „Man schließt 75 g Iridium mit 240 g Natriumchlorid in einer Operation auf und erhält eine stark zusammengefinterte, sehr vollständig aufgeschlossene graue Masse, die sich in Wasser mit schwarzbrauner Farbe löst".

Natriumsalz erhaltenen Menge der Ammoniumverbindung dauerte es ungefähr eine Stunde, bis alles gelöst und vollständig zersetzt war. Dabei bildeten sich milchig ölige Blasen an der Oberfläche der Lösung, die zugleich immer zähflüssiger wurde und eine dunkelrotbraune Farbe annahm. Da sich bei dieser Reaktion leicht Chlorstickstoff nach: $(NH_4)_2\,[Ir\,Cl_6] + 6\,Cl_2 = Ir\,Cl_4 + 2\,NCl_3 + 8\,HCl$ bildet, mußte wegen der damit verbundenen Explosionsgefahr, vor der bereits Berzelius[1]) warnt, sorgfältig darauf geachtet werden, daß die Temperatur der Lösung möglichst niedrig gehalten wurde und $+4^0$ nicht überstieg.

Die Lösung wurde dann auf dem Wasserbade in der Luftleere und bei einer, 40^0 nicht übersteigenden Temperatur bis zur Syrupkonsistenz eingedampft, und schließlich der aus wenig Kubikzentimetern bestehende Rückstand der Verdunstung in einen evakuierten Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure überlassen. Man erhielt dunkelschwarzrote, lange Nadeln, die aber sehr hygroskopisch sind und an der Luft leicht zu einer Brom ähnlichen schweren Flüssigkeit zerfließen.

Wegen der Zersetzlichkeit wurde das Chlorid immer kurze Zeit vor der Verwendung frisch dargestellt und seine Lösung auch noch filtriert.

c) Darstellung der Pentachloro-aquo-irideate.

α) **Ammonium-pentachloro-aquo-irideat,** $(NH_4)_2\left[Ir\begin{matrix}OH_2\\Cl_5\end{matrix}\right]$.

Reines Ammonium-hexachloro-irideat diente als Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche.

1. 1 g wurde in 25 ccm $20\,\%$iger Salzsäure, Wasser und 75 ccm Alkohol gelöst. Die Lösung war zunächst prächtig dunkelrot, zeigte aber schon nach dreiviertelstündigem Kochen ein helles Gelb. Man setzte das Kochen am Rückflußkühler noch zwei Stunden fort, dampfte dann auf dem Wasserbade unter ständigem Ersatz des Alkohols etwa die Hälfte der Flüssigkeit ab und brachte das olivenfarbige Filtrat in den evakuierten Exsikkator. Es schied sich, besonders an den Rändern der Schale, ein brauner, teilweise olivenfarbiger

[1]) Pogg. **13** (1828), 468; **15** (1828), 208.

mikrokristallinischer Niederschlag aus, von dem eine Analyse ausgeführt wurde.

0,0307 g Sbst.: 0,0138 g Ir.

$N_2H_{10}O\,Ir\,Cl_5$. Ber. Ir 45,49. Gef. Ir 44,95.

Ein anderer Teil wurde aus heißer verdünnter alkoholhaltiger Salzsäure umkristallisiert.

0,0116 Sbst.: 0,0053 g Ir.

$N_2H_{10}O\,Ir\,Cl_5$. Ber. Ir 45,49. Gef. Ir 45,69.

Beim Zerreiben gab das Salz ein olivenbraunes Pulver, löste sich leicht in Wasser und erteilte ihm eine gelbe, schwach rosa Färbung. Die Flüssigkeit wurde beim Kochen wiederum fast völlig farblos. Die Lösung des Salzes in verdünnter Salzsäure ist sowohl in der Kälte als auch beim Kochen schwach gelb, während die in verdünnter Bromwasserstoffsäure in der Kälte rotgelb ist, beim Kochen aber etwas dunkler wird. Das Salz zeigte die charakteristische Reaktion der Aquosalze, nämlich die, daß seine wässrige Lösung beim Einleiten von Chlor eine tiefrote Farbe, die des Hexachlorosalzes, annahm.

Das Salz stimmte also nach der Analyse und den Reaktionen mit der Formel $(NH_4)_2\left[Ir\begin{matrix}OH_2\\Cl_5\end{matrix}\right]$ überein.

2. Ein zweiter Versuch wurde unter genau denselben Bedingungen angestellt mit 0,2 g $(NH_4)_2\,[Ir\,Cl_6]$. 10 ccm Salzsäure, 10 ccm Wasser und 30 ccm Alkohol, die drei Stunden am Rückflußkühler gekocht wurden.

Im evakuierten Exsikkator schieden sich am Boden der Schale schön kristallisierte, kleine olivenfarbige Blättchen und blaugrüne Nädelchen aus, während sich an den oberen Rändern wieder ein brauner Beschlag zeigte. Wie schon die Kristallisation bewies, war das Produkt nicht einheitlich zusammengesetzt. Das zeigte auch die gemeinsame Analyse einer vermischten Probe beider Abscheidungen.

0,0277 g Sbst.: 0,0119 g Ir. — 0,0153 g Sbst.: 0,0067 g Ir.

$N_2H_{10}O\,Ir\,Cl_5$. Ber. Ir 45,49. Gef. Ir 42,96; 43,79.

Der braune Niederschlag wurde für sich gesammelt und in heißer verdünnter alkoholischer Salzsäure gelöst. Beim Stehen dieser Flüssigkeit im Vakuum schieden sich auf dem Boden der Schale kleine dunkelbraune Kristalle aus, weiter oben

grüne Nädelchen und ganz oben zeigte sich wieder der bekannte braune Beschlag. Die dunkelbraunen Kristalle wurden analysiert.

0,0111 g Subst.: 0,0050 g Ir.

$N_2H_{10}O\,Ir\,Cl_5$. Ber. Ir 45,49. Gef. Ir 45,05.

Das Salz entsprach also der Formel $(NH_4)_2\left[Ir\begin{matrix}OH_2\\Cl_5\end{matrix}\right]$

β) **Kalium-pentachloro-aquo-irideat,** $K_2\left[Ir\begin{matrix}OH_2\\Cl_5\end{matrix}\right]$.

Folgende Versuche sind angestellt worden:

1. Zunächst wurde als Ausgangsmaterial Iridechlorid verwendet.

α) Das Chlorid wurde in 20%iger Salzsäure gelöst, mit Wasser verdünnt und mit etwas Alkohol vermischt, und die Lösung längere Zeit am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach etwa einer Stunde erfolgte in der ursprünglich tiefrotbraunen Lösung Farbenumschlag nach Hellgelb. Eine Probe der Flüssigkeit mit Kaliumchlorid versetzt und im Reagensglas der Einwirkung von Brom- und Chlordämpfen unterworfen, ergab sofort wieder die ursprüngliche, charakteristische, tiefrote Farbe des Hexachloro-irideats.

Die gesamte Lösung wurde nun filtriert, mit Kaliumchloridlösung (0,6 g KCl auf 10 ccm Wasser) versetzt und auf etwas mehr als die Hälfte auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden Alkohols eingedampft. Die Flüssigkeit nahm schließlich ein olivenfarbiges Aussehen an und wurde dann in Kristallisationsschalen im evakuierten Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure sich selbst überlassen.

Nach etwa 4 Wochen hatte sich eine schwarzbraune kristallinische Masse ausgeschieden, die aber mit weißen Kriställchen von Kaliumchlorid reichlich durchsetzt war. Durch Dekantieren mit alkoholhaltiger 20%iger Salzsäure in der Kälte, wobei sich die dunklen Kristalle nicht mit der gleichen Geschwindigkeit, wie die weißen lösten, gelang es, diese letzteren zu entfernen.

Die dunklen Kristalle wurden dann noch einige Tage im Exsikkator getrocknet und darauf in einer Achatschale zerrieben. Man erhielt ein dunkelolivenbraunes Pulver, das analysiert wurde.

0,0344 g Sbst.: 0,0138 g Ir, 0,0136 g K_2SO_4.

$K_2H_2O\,Ir\,Cl_5$	Ber. Ir 41,37.	Ber. K 16,77.
	Gef. „ 40,12.	Gef. „ 17,75.

Das Salz löst sich in Wasser leicht mit hellgelber Farbe; beim Kochen wird die Lösung fast farblos.

Die Lösung des Salzes in verdünnter Salzsäure ist hellorangefarben und dunkelt beim Kochen etwas nach. Ebenso wird in verdünnter Bromwasserstoffsäure die anfangs schwach rotgelbe Lösung beim Kochen etwas dunkler, hellt sich beim Erkalten aber wieder auf und wird gelblich. Beim Einleiten von Chlor- oder Bromdämpfen nimmt die wässerige Lösung des Salzes eine tiefrotbraune Färbung an: die des Hexahalogenoirideats.

Den Reaktionen und der Analyse nach dürfte also das Salz der Formel $K_2\left[Ir\begin{matrix}OH_2\\Cl_5\end{matrix}\right]$ entsprechen. Die geringe Abweichung der gefundenen Resultate von den berechneten Werten ist wohl auf Verunreinigung durch Kaliumchlorid zurückzuführen. Bei der minimalen Menge von Analysensubstanz fiel das natürlich umso beträchtlicher ins Gewicht.

β) Ein weiterer Versuch wurde daher mit berechneten Mengen angestellt.

0,4282 g Iridechlorid wurden in 20 ccm 20%iger Salzsäure gelöst und mit 100 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol verdünnt. Man kochte wieder unter Rückfluß, bis die Farbe der Lösung hellgelb geworden war. Von den ausgeschiedenen schwarzen Reduktionsprodukten wurde abfiltriert und das Filtrat mit 0,2718 g Kaliumchlorid versetzt. Unter stetem Zugeben von Alkohol wurde dieses Mal auf dem Wasserbade fast ganz eingedampft, wie Howe ja auch für die Darstellung der Aquochloro-rutheneate angibt. Als die Lösung ziemlich konzentriert war und olivengrüne Farbe besaß, fiel auf erneuten Zusatz einiger Tropfen Alkohol plötzlich ein gelbbrauner Niederschlag aus, der dann dunkelbraun wurde. Man dekantierte den Niederschlag mit verdünnter, wenig Alkohol enthaltender Salzsäure, wie oben, und kristallisierte ihn schließlich aus alkoholhaltiger, 20%iger Salzsäure um.

Das erhaltene Produkt hatte eine bedeutend dunklere Farbe, doch zeigte die Analyse, daß es nicht der Formel Zusammensetzung

$K_2\left[Ir\begin{matrix}OH_2\\Cl_5\end{matrix}\right]$ entsprach. Trotzdem gab das Salz die Reaktion der Aquoverbindungen, indem seine hellgelbe Lösung beim Einleiten von Chlor eine tiefrote Farbe annahm. Es mußte daher geschlossen werden, daß die Aquoverbindung sich, infolge ihrer geringen Beständigkeit beim Erhitzen, durch das fast vollständige Einengen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade bereits teilweise zersetzt hatte, und daß somit das Endprodukt aus keinem einheitlichen Stoff mehr bestand.

0,0781 g Sbst.: 0,0300 g Ir, 0,0402 g K_2SO_4.
$K_2H_2O\,Ir\,Cl_5$. Ber. Ir 41,37. Ber. K 16,77.
Gef. „ 38,41. Gef. „ 23,11.

γ) Der Versuch β) wurde mehrmals mit berechneten Mengen wiederholt; diese Male ließ man aber im Exsikkator auskristallisieren.

Eine Lösung von 0,6650 g Iridechlorid in 20 ccm 20%iger Salzsäure, verdünnt mit 75 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol, wurde am Rückflußkühler bis zur Hellgelbfärbung gekocht, filtriert und mit 0,4221 g Kaliumchlorid versetzt. Nachdem unter ständigem Zugeben von Alkohol etwas mehr als die Hälfte der Flüssigkeit abgedampft war, schieden sich im evakuierten Exsikkator nach etwa vierzehn Tagen schön kristallisierte, dunkelbraune Blättchen aus, die aber wiederum sehr zahlreich mit Kaliumchlorid durchsetzt waren. Nach dem Trocknen wurde versucht, sie auf mechanischem Wege durch Heraussuchen mit einer Pinzette zu trennen, was jedoch, wie die Analyse bewies, wieder nicht vollständig gelang.

0,0246 Sbst.: 0,0097 g Ir, 0,0130 g K_2SO_4.
$K_2H_2O\,Ir\,Cl_5$. Ber. Ir 41,37. Ber. K 16,77.
Gef. „ 39,43. Gef. „ 23,73.

2. Zu den weiteren Versuchen wurde nun das Kaliumhexachloro-irideat benutzt.

α) 5 g Natrium-hexachloro-irideat wurden in wenig Wasser gelöst und mit einer konzentrierten Kaliumchloridlösung versetzt. Das in Wasser schwer lösliche Kaliumsalz schied sich in Form tiefschwarzroter Kristalle aus. Diese wurden abfiltriert, gewaschen und aus verdünnter Salzsäure in der Hitze umkristallisiert.

Das reine Salz wurde nun wie oben in 20%iger Salzsäure, Wasser und Alkohol gelöst. Nach einstündigem Kochen am Rückflußkühler erfolgte der Farbenumschlag von tiefrot in hellgelb. Es wurde jetzt nochmals versucht, durch Einengen auf dem Wasserbade und auch über freier Flamme das gesuchte Aquosalz zum Auskristallisieren zu bringen.

Als die Lösung schon ziemlich konzentriert war, fielen beim Abkühlen dunkelolivenfarbige Kristalle vermischt mit Kaliumchlorid aus. Nach dem Trocknen wurden die dunkelolivenfarbigen Kristalle aus wenig alkoholhaltiger Salzsäure umkristallisiert. Ihre Analyse ergab folgendes Resultat.

I. 0,0727 g Sbst.: 0,0244 g Ir, 0,0452 g K_2SO_4.

$K_2H_2O\,Ir\,Cl_5$. Ber. Ir 41,37. Ber. K 16,77.
Gef. „ 33,56. Gef. „ 27,92.

Das Filtrat von oben wurde weiter eingeengt, und es fielen wieder olivenfarbige Kristalle in Nadelform aus, die sich bei der Analyse schon wesentlich reiner als die vorhergehenden erwiesen.

II. 0,1381 g Sbst.: 0,0536 g Ir, 0,0768 g K_2SO_4.

$K_2H_2O\,Ir\,Cl_5$. Ber. Ir 41,37. Ber. K 16,77.
Gef. „ 38,81. Gef. „ 24,97.

Das zuletzt erhaltene Filtrat wurde auf dem Wasserbade nochmals eingeengt, um den Stoff möglichst vollständig zum Auskristallisieren zu bringen. Dabei wurden zum Schlusse neben olivengrünen kleinen Nadeln auch prächtig olivenbraun gefärbte Nadeln von ungefähr zehnfacher Größe als die ersteren erhalten. Letztere wurden ausgesucht und analysiert.

III. 0,0251 g Sbst.: 0,0093 g Ir, 0,0149 g K_2SO_4.

$K_2H_2O\,Ir\,Cl_5$. Ber. Ir 41,37. Ber. K 16,77.
Gef. „ 37,05. Gef. „ 26,66.

Auch dieser Versuch zeigte, daß das Aquosalz nicht erhalten werden konnte, wenn man die Lösung auf dem Wasserbade zu weit, d. h. bis zum Auskristallisieren eindampft. Das Salz wird dabei bereits teilweise zersetzt; vielleicht entstehen auch hier Salzgemische, die den von Delépine erhaltenen ähnlich sind.

Die Analysen der betr. Substanzen zeigen eine ziemliche Übereinstimmung der bei verschiedenem Ausgangsmaterial durch Eindampfen auf dem Wasserbade erhaltenen Endprodukte.

β) Bei dem folgenden Versuche wurden nun die aus den vorhergehenden gesammelten Erfahrungen verwertet, und es gelang schließlich doch, wenn auch in sehr geringer Ausbeute, das gewünschte Produkt rein darzustellen.

0,4 g Kaliumsalz wurden in 100 ccm Wasser, 30 ccm 20 %iger Salzsäure und 75 ccm gewöhnlichem Alkohol gelöst. Nachdem die Lösung unter Rückfluß in beschriebener Weise bis zum Eintritt des Farbenumschlags erhitzt worden war, wurde das Filtrat unter ständigem Ersatze des verdampfenden Alkohols auf dem Wasserbade bis zur Hälfte abgedampft und dann mit einer etwas größeren Menge Alkohol versetzt. Jetzt schied sich ein schmutziggrüner Niederschlag aus, der der Analyse nach hauptsächlich aus Kaliumchlorid bestand. Als man nun das neue Filtrat in der Luftleere stehen ließ, schieden sich schwarzbraune Kriställchen aus, die beim Zerreiben ein mehr olivenbraunes Pulver gaben. An dem oberen Rande der Schale zeigte sich ein brauner Beschlag. Die schwarzbraunen Kristalle wurden analysiert.

0,0122 g Sbst.: 0,0050 g Ir, 0,0047 g K_2SO_4.

$K_2H_2O\,Ir\,Cl_5$ Ber. Ir 41,37. Ber. K 16,77.

Gef. „ 40,99. Gef. „ 17,30.

Das Salz gab die gleichen Reaktionen, wie sie unter 1α) angeführt sind und ist infolgedessen und nach der Analyse als $K_2\left[Ir\begin{matrix}OH_2\\Cl_5\end{matrix}\right]$ anzusprechen.

γ) **Rubidium-pentachloro-aquo-irideat,** $Rb_2\left[Ir\begin{matrix}OH_2\\Cl_5\end{matrix}\right]$.

0,9 g Rubidium-hexachloro-irideat wurden in 30 ccm Wasser, 20 ccm 20 %iger Salzsäure und 40 ccm gewöhnlichem Alkohol gelöst. Das dunkelrote Gemisch wurde am Rückflußkühler gekocht, doch dauerte es ziemlich lange, bis alles gelöst war. Erst nach ungefähr zwei Stunden nimmt die Lösung die charakteristische hellgelbe Farbe an und wird bei längerem Kochen wieder olivenfarbig. Man filtrierte von ausgeschiedenen Reduktionsprodukten ab und dampfte auf dem Wasserbade unter stetem Ersatz des Alkohols zur Hälfte ein.

Auf Zugabe von mehr Alkohol schied sich schließlich ein braungrüner Niederschlag von verfilzten Nädelchen ab, von

dem ebenfalls abfiltriert wurde. Im evakuierten Exsikkator blieb ein dunkelrotbrauner mikrokristallinischer Niederschlag zurück, der analysiert wurde. Beim Zerreiben gab er ein dunkelrotbraunes Pulver.

0,0210 g Sbst.: 0,0072 g Ir, 0,0104 g Rb_2SO_4. — 0,0285 g Sbst.: 0,0099 g Ir, 0,0135 g Rb_2SO_4.

$Rb_2H_2O\,Ir\,Cl_5$. Ber. Ir 34,52. Ber. Rb 30,55.
Gef. (Mittel) „ 34,51. Gef. „ 30,85.

Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich, löst sich aber in der Wärme mit gelber Farbe, die beim Kochen fast ganz wieder verschwindet. In verdünnter Salzsäure oder in verdünnter Bromwasserstoffsäure löst es sich schon in der Kälte leichter und zwar mit gelber Farbe in verschiedenen Abstufungen. Beim Einleiten von Chlorgas wird, wie bei jedem Aquosalz, die Lösung tiefrotbraun.

Dem Salze war also nach der Analyse und den Reaktionen die Formel $Rb_2\left[Ir\begin{matrix}OH_2\\Cl_5\end{matrix}\right]$ zuzusprechen.

δ) **Caesium-pentachloro-aquo-irideat,** $Cs_2\left[Ir\begin{matrix}OH_2\\Cl_5\end{matrix}\right]$.

1 g Cäsium-hexachloro-irideat wurde in 40 ccm Wasser, 25 ccm 20%iger Salzsäure und 50 ccm gewöhnlichem Alkohol gelöst. Ebenso wie das Rubidiumsalz löste es sich nur sehr schwer, und die Gelbfärbung der tiefroten Lösung trat erst nach dreistündigem Kochen am Rückflußkühler ein. Man filtrierte von ausgeschiedenen Reduktionsprodukten wieder ab und engte die schließlich olivenfarbige Lösung unter Zugabe von Alkohol auf dem Wasserbade bis zur Hälfte ein. Im evakuierten Exsikkator schieden sich zunächst wohlkristallisierte, olivengrüne Nadeln ab, von denen zweimal abfiltriert werden mußte. Schließlich hinterblieb ein rotbrauner kristallinischer Niederschlag.

Zunächst wurden die olivengrünen Nadeln analysiert. Beim Zerreiben in der Achatschale gaben sie ein gelbgrünes Pulver.

0,0390 g Sbst.: 0,0112 g Ir.

$Cs_2H_2O\,Ir\,Cl_5$. Ber. Ir 29,52. Gef. Ir 28,72.

Die olivgrünen Nadeln besitzen große Ähnlichkeit mit dem von Delépine beschriebenen Cäsium-aquo-salz, doch

scheinen sie, wie die Analyse zeigt, noch nicht ganz rein zu sein.

Die Analyse des rotbraunen Niederschlages ergab folgendes Resultat.

0,0191 g Sbst.: 0,0056 g Ir. — 0,0322 g Sbst.: 0,0095 g Ir, 0,0177 g Cs_2SO_4.

$Cs_2H_2O\,Ir\,Cl_5$. Ber. Ir 29,52. Ber. Cs 40,61.
Gef. (Mittel) „ 29,45. Gef. „ 40,37.

Dem Salze kam also nach der Analyse und Übereinstimmung der übrigen Reaktionen die Formel $Cs_2\left[Ir\begin{matrix}OH_2\\Cl_5\end{matrix}\right]$ zu.

Das Salz löst sich in der Kälte in Wasser fast gar nicht, leichter in der Wärme, wobei die Flüssigkeit sich gelblich färbt; beim Kochen wird sie fast farblos. In verdünnter Salzsäure oder in verdünnter Bromwasserstoffsäure löst sich das Salz leichter unter Gelbrosa- bis Gelbfärbung auf. Beim Kochen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure wird die Farbe etwas dunkler, verschwindet aber beim Erkalten wieder und nimmt die ursprüngliche gelbe Farbe an. Dadurch, daß ihre wässrige Lösung beim Einleiten von Chlorgas ebenfalls die tiefrote Farbe des Hexachloro-salzes annimmt, charakterisiert sich die Verbindung deutlich als ein Aquosalz.

Um einen besseren Überblick über die Reaktion der Pentachloroaquosalze zu geben, habe ich dieselben in einer besonderen Tabelle zusammengestellt.

II. Über die Einwirkung von Pyridin, α-Picolin und Chinolin auf Iridechlorid.

Im Anschluß an die soeben beschriebenen Versuche untersuchte ich die durch direkte Einwirkung von Pyridin, α-Picolin und Chinolin auf Iridechlorid, $IrCl_4$, entsprechenden Produkte.

Mit diesen Verbindungen hat sich schon einmal Carl Renz[1]) beschäftigt. Er beschreibt „Iridiumchlorid-Pyridin, $IrCl_4$. $2\,(C_5H_5N)$" und „Iridiumchlorid-Chinolin, $IrCl_4$. C_9H_7N".

[1]) Z. anorg. Chem. 36 (1903), 100.

a) Einwirkung von Pyridin auf Iridechlorid.

$Ir\,[C_5H_5N]_2\,Cl_4$.

Renz stellte diese Verbindung dar, indem er eine Lösung von Iridechlorid und überschüssigem Pyridin auf dem Wasserbade eindampfte und darauf mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure versetzte. Er erhielt so ein hellbraunes, in Wasser mit gelber Farbe lösliches Kristallpulver. Dieselbe Verbindung wurde von ihm beim Zusammenbringen einer alkoholischen Lösung von Iridechlorid mit Pyridin als brauner Niederschlag gewonnen.

1. Ich verfuhr zunächst nach der von Renz angegebenen ersten Methode, erhielt aber unter den von mir eingehaltenen Bedingungen nicht die Einlagerungsverbindung $Ir\,[C_5H_5N]_2\,Cl_4$, sondern die Anlagerungsverbindung $[C_5H_5NH]_2\,IrCl_6$.

Iridechlorid wurde mit überschüssigem Pyridin versetzt, auf dem Wasserbade eingeengt und dann mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure vermischt. Da sich hierbei kein Niederschlag ausschied, wurde die Lösung nochmals auf dem Wasserbad wenig konzentriert; jetzt schieden sich dunkelbraune Blättchen aus.

0,0210 g Sbst.: 0,0071 g Ir.

$C_{10}H_{10}N_2\,Ir\,Cl_4$. Ber. Ir 39,16. Gef. Ir 33,81.

$C_{10}H_{12}N_2\,Ir\,Cl_6$. Ber. „ 34,11. Gef. „ 33,81.

Das Produkt mußte demnach als Pyridinium-hexachloro-irideat angesprochen werden. Ein Vergleich dieses Präparats mit der auf normale Weise aus Natrium-hexachloro-irideat und Pyridiniumchlorid dargestellten Anlagerungsverbindung ergab vollkommene Identität beider.

2. Mit der zweiten Methode dagegen, die Renz angibt, wurde die gesuchte Einlagerungsverbindung sofort erhalten. Als nämlich eine alkoholische Lösung von Iridechlorid mit einigen Tropfen Pyridin versetzt wurde, entstand ein brauner Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren und Trocknen analysiert wurde.

0,0222 g Sbst.: 0,0088 g Ir. — 0,0127 g Sbst.: 0,0050 g Ir.

$C_{10}H_{10}N_2\,Ir\,Cl_4$. Ber. Ir 39,16.

Gef. (Mittel) „ 39,50.

3. Das gleiche Produkt wurde noch nach einem neuen Verfahren gewonnen,

Eine Schale mit Iridechlorid, in verdünnt salzsaurer Lösung, wurde im Exsikkator neben eine Schale mit Pyridin gesetzt. Als nun der Exsikkator luftleer gepumpt wurde, wirkte das sich leicht verflüchtigende Pyridin in Dampfform auf Iridechlorid ein. In der Schale wuchsen prächtige dunkelrotbraune Kristalle empor, von denen eine Probe nach vierzehntägigem Aufbewahren im Exsikkator analysiert wurde.

0,4368 g Sbst.: 0,1575 g Ir. — 0,1000 g Sbst.: 0,0361 g Ir. — 0,2430 g Sbst.: 12 ccm N (18°, 741 mm).

$C_{10}H_{11}N_2IrCl_5$. Ber. Ir 36,47. Ber. N 5,30.
Gef. „ (Mittel) 36,08. Gef. „ 5,64.

Es scheint also, als ob zunächst ein Produkt von der Zusammensetzung $Ir[C_5H_5N]_2Cl_4$, HCl entstanden sei.

Ein großer Teil dieser Substanz wurde noch etwa vierzehn Tage länger im evakuierten Exsikkator neben der Schale mit Pyridin stehen gelassen. Jetzt wurden schwarzbraune Kristalle isoliert, deren Analyse nun aber der Formel $Ir[C_5H_5N]_2Cl_4$ entsprach. Beim Zerreiben in der Achatschale gaben die Kristalle ein braunes Pulver.

0,1847 g Sbst.: 0,0752 g Ir. — 0,1145 g Sbst.: 0,0448 g Ir.

$C_{10}H_{10}N_2IrCl_4$. Ber. Ir 39,16.
Gef. „ (Mittel) 39,45.

4. Dieser Versuch wurde bei Gegenwart von viel Salzsäure wiederholt.

Eine Schale mit Iridechlorid, dieses Mal in stark salzsaurer Lösung, wurde im Exsikkator neben eine Schale mit Pyridin gestellt. Als der Exsikkator lufteer gepumpt worden war, bildeten sich in der Schale dunkelbraune Kristalle, die nach etwa 8 Tagen analysiert wurden. Beim Zerreiben lag ein rotbraunes Pulver vor.

0,1344 g Sbst.: 0,0457 g Ir.

$C_{10}H_{12}N_2IrCl_6$. Ber. Ir 34,11. Gef. Ir 34,00.

Nach weiteren vierzehn Tagen wurde abermals eine Portion analysiert.

0,0810 g Sbst.: 0,0277 g Ir.

$C_{10}H_{12}N_2IrCl_6$. Ber. Ir 34,11. Gef. Ir 34,19.

Die Analysen sprachen also dafür, daß Pyridinium-hexachloroirideat gebildet worden war. Zum Überfluß verglich ich

diese Präparate noch mit dem nach 1. erhaltenen und erkannte sie als identisch.

b) Einwirkung von Chinolin auf Iridechlorid.

$$Ir\,[C_9H_7N]_2\,Cl_4.$$

Nach der von Renz angegebenen Methode wurde eine alkoholische Lösung von Iridechlorid mit Chinolin versetzt. Es fiel ein dunkelrotbrauner, kristallinischer Niederschlag aus, der nach dem Filtrieren und Trocknen analysiert wurde.

0,0384 g Sbst.: 0,0125 g Ir. — 0,0253 g Sbst.: 0,0081 g Ir.

$C_{18}H_{14}N_2\,Ir\,Cl_4$. Ber. Ir 32,56. Gef. Ir 32,29.

c) Einwirkung von α-Picolin auf Iridechlorid.

$$Ir\,[C_5H_4(CH_3)N]_2\,Cl_4.$$

Diese Verbindung war noch nicht bekannt. Es wurde zunächst versucht, sie nach den unter a) und b) angewandten Verfahren zu erhalten.

1. Iridechlorid, das in der Luftleere aus salzsaurer Lösung auskristallisiert war, wurde in wenig Wasser gelöst, mit verdünntem Alkohol und dann mit einigen Tropfen α-Picolin vermischt. Es fielen sofort wohlgebildete tiefrote kleine Kristalle aus, die ich analysierte.

0,1357 g Sbst.: 0,0442 g Ir. — 0,0488 g Sbst.: 0,0160 g Ir.

$C_{12}H_{16}N_2\,Ir\,Cl_6$. Ber. Ir 32,51.

Gef. „ (Mittel) 32,68.

Das Reaktionsprodukt war mithin als α-Picolinium-hexachloro-irideat anzusprechen. Für die Einlagerungsverbindung, $Ir\,[C_5H_4(CH_3)N]_2\,Cl_4$, berechnen sich 37,05% Iridium.

2. Der gleiche Versuch wurde, ohne daß Alkohol hinzugegeben wurde, wiederholt. Es fiel wiederum sofort ein schön kristallisierter tiefroter Niederschlag aus.

0,0586 g Sbst.: 0,0189 g Ir. — 0,0428 g Sbst.: 0,0140 g Ir.

$C_{12}H_{16}N_2\,Ir\,Cl_6$. Ber. Ir 32,51.

Gef. „ (Mittel) 32,48.

Auch in diesem Falle hatte sich somit die Anlagerungsverbindung gebildet.

Es schien nicht möglich zu sein, durch direkte Einwirkung

von α-Picolin auf Iridechlorid zu dem gesuchten Iride-α-Picolinium-Chlorid zu gelangen.

3. Schließlich glückte es mir aber doch, wenn auch auf einem ganz anderem Wege, die gewünschte Verbindung rein darzustellen.

Natrium-hexachloro-irideat wurde in wenig Wasser gelöst und mit einigen Tropfen α-Picolin versetzt. Es fiel zunächst nichts aus. Nachdem aber die Lösung kurze Zeit bis zum Kochen erhitzt worden war, erfolgte ein Farbenumschlag in braungrün, die Lösung trübte sich, und nun schied sich beim Erkalten oder auf Zugabe von wenig Wasser ein hellgelber Niederschlag ab. Die Analyse des gepulverten gelben Salzes ergab folgendes Resultat.

0,0500 g Sbst.: 0,0186 g Ir. — 0,0225 g Sbst.: 0,0083 g Ir. — 0,2050 g Sbst.: 9,0 ccm N (18°, 737 mm).

$C_{12}H_{14}N_2IrCl_4$. Ber. Ir 37,05. Ber. N 5,37.
Gef. „ (Mittel) 37,04. Gef. „ 4,99.

Der Analyse nach kam also diesem Produkte die Zusammensetzung $Ir[C_5H_4(CH_3)N]_2Cl_4$ zu.

III. Über das Atomgewicht des Iridiums. Eine vorläufige Bestimmungsreihe.

a) Historisches.

Das Atomgewicht des Iridiums ist im Gegensatz zu denen anderer Elemente bisher nur wenig oft, nämlich dreimal bestimmt worden.

Berzelius[1]) führte im Jahre 1828 die erste Bestimmungsreihe aus. Er verwandte als Analysensubstanz Kalium-hexachloro-irideat, zersetzte das Produkt im heißen Wasserstoffstrome, zog den Rückstand mit heißem Wasser aus und berechnete aus den Resultaten das Atomgewicht zu 198.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß dieser Wert nur noch historisches Interesse beanspruchen kann und zwar aus folgenden Gründen: Berzelius gibt selbst an, daß sein Material durch Osmium verunreinigt war, und er hat das Verbindungsgewicht nur aus dem gefundenen Gewichtsverlust, nicht aber aus dem Iridium- beziehungsweise Kaliumchloridgehalt berechnet.

[1]) Pogg. **13** (1828), 435 und 527; **15** (1829), 208.

Erst 49 Jahre später wurde das Atomgewicht des Iridiums erneut und zwar von K. Seubert[1]) bestimmt. In seiner experimentell meisterhaft durchgeführten Untersuchung benutzte Seubert Kalium- und Ammonium-hexachloro-irideat. Die von ihm eingeschlagene Methode kann, — wie zahlreiche im Erlanger Laboratorium ausgeführte Versuche ergeben haben, — durch eine bessere nicht ersetzt werden.

Die Analyse des Kaliumsalzes wurde von Seubert so bewerkstelligt, daß die Substanz im heißen Wasserstoffstrome zersetzt, der Rückstand mit Wasser ausgelaugt, und nun sowohl Kalium als Iridium bestimmt wurde. Die Analyse des Ammoniumsalzes war relativ einfacher, denn es brauchte nur die Menge von Metall ermittelt zu werden, die beim Glühen der abgewogenen Probe im Wasserstoffstrome zurückblieb. In beiden Fällen wurde das Metall unter reinem Kohlendioxyd der Abkühlung überlassen.

Seubert berechnet aus seinen 15 Versuchen das Atomgewicht in Mittel zu 193,22 (bezogen auf Sauerstoff = 16).

Es erscheint zweckmäßig hier die Originalversuchsdaten Seuberts nochmals niederzulegen und, nachdem von der internationalen Atomgewichtskommission die Werte für Stickstoff, Chlor und Wasserstoff auf Grund der neuerdings bekannt gewordenen Untersuchungen abgeändert wurden, eine Neuberechnung der Resultate auf die Werte K = 39,10, N = 14,01, Cl = 35,46 und H = 1,008 zu geben.

Seubert hat folgendes gefunden:

I. Bei der Analyse des Kalium-hexachloro-irideats:

	Verlust an Chlor	gewogenes Ir	gewogenes KCl
1. 1,6316 g Sbst.	0,4779 g	0,6507 g	0,5030 g
2. 2,2544 g „	0,6600 „	0,8993 „	0,6953 „
3. 2,1290 g „	0,6238 „	0,8488 „	0,6560 „
4. 1,8632 g „	0,5457 „	0,7430 „	0,5745 „
5. 2,6898 g „	0,7878 „	1,0726 „	0,8291 „
6. 2,3719 g „	0,6952 „	0,9459 „	0,7308 „
7. 2,6092 g „	0,7641 „	1,0406 „	0,8040 „
8. 2,5249 g „	0,7395 „	1,0070 „	0,7775 „

oder in Prozenten ausgedrückt:

[1]) Ber. **11** (1878), 1767; Z. anal. Chem. **21** (1882), 155.

	Iridium	Chlor (an Ir gebunden)	Kaliumchlorid	Summe
Analyse 1.	39,881 %	29,290 %	30,829 %	100,000 %
„ 2.	39,890 „	29,277 „	30,842 „	100,009 „
„ 3.	39,868 „	29,300 „	30,813 „	99,981 „
„ 4.	39,876 „	29,289 „	30,835 „	100,000 „
„ 5.	39,877 „	29,287 „	30,825 „	99,989 „
„ 6.	39,879 „	29,310 „	30,811 „	100,000 „
„ 7.	39,882 „	29,285 „	30,814 „	99,981 „
„ 8.	39,883 „	29,288 „	30,792 „	99,963 „
im Mittel	39,880 %	29,291 %	30,820 %	99,991 %.

Aus dem Chlorverlust des Kalium-hexachloro-irideats und dem Salze selbst berechnete er:

$$29{,}291 : 100{,}000 = 4\ Cl : K_2\ Ir\ Cl_6 = 141{,}828 : x;$$

$$x = 484{,}203$$

$$-\ 2\ KCl + 2Cl_2 = 291{,}016$$

$$\text{Ir } 193{,}187.$$

Aus dem gefundenen Kaliumchlorid und dem Irideat berechnete er:

$$30{,}820 : 100{,}00 = 2\ KCl : K_2\ Ir\ Cl_6 = 149{,}188 : x.$$

$$x = 484{,}062$$

$$-\ 2\ KCl + 2\ Cl_2 = 291{,}016$$

$$Ir = 193{,}046.$$

Aus dem gefundenen Kaliumchlorid und dem gefundenen Iridium berechnete er:

$$30{,}820 : 39{,}880 = 149{,}188 : x.$$

$$Ir = 193{,}044.$$

Aus dem Chlorverlust und dem gefundenen Iridium berechnete er:

$$29{,}291 : 39{,}880 = 141{,}828 : x.$$

$$Ir = 193{,}1.$$

Als Mittel aus diesen acht Analysen ergab sich Ir = 193,094.

II. Bei der Analyse des Ammonium-hexachloro-irideats:

	Verlust an Chlor und Ammoniumchlorid.	gewogenes Ir.
1. 2,9088 g Sbst.	1,6364 g	1,2724 g
2. 1,3164 g „	0,7409 „	0,5755 „
3. 1,7122 g „	0,9632 „	0,7490 „
4. 1,2657 g „	0,7121 „	0,5536 „

	Verlust an Chlor und Ammoniumchlorid	gewogenes Ir.
5. 1,3676 g Sbst.	0,6667 g	0,5980 g
6. 2,6496 g „	1,4907 „	1,1586 „
7. 2,8576 g „	1,6087 „	1,2489 „

oder in Prozenten ausgedrückt:

1. 43,742 % Iridium	56,258 % Verlust
2. 43,725 „ „	56,275 „ „
3. 43,745 „ „	56,255 „ „
4. 43,739 „ „	56,261 „ „
5. 43,726 „ „	56,274 „ „
6. 43,739 „ „	56,261 „ „
7. 43,705 „ „	56,295 „ „
Mittel 43,732 % Iridium.	56,268 % Verlust.

Daraus berechnete er $56{,}268 : 43{,}732 = (NH_4)_2\,Cl_6 : Ir = 248{,}810 : x$.

$$x = 193{,}377.$$

Ich berechne aus diesen Originalversuchsdaten unter Annahme der neuen Werte das Atomgewicht des Iridiums wie folgt:

I. a) Aus dem Chlorverlust des Kalium-hexachloro-irideats und dem Salze selbst:

$$29{,}291 : 100{,}000 = 4\,Cl : K_2\,Ir\,Cl_6 = 141{,}840 : x.$$

$$x = 483{,}902$$

$$-2\,KCl + 2\,Cl_2 = 290{,}96$$

$$Ir = 192{,}942.$$

b) Aus dem gefundenen Kaliumchlorid und dem Irideat:

$$30{,}820 : 100{,}000 = 2\,KCl : K_2\,Ir\,Cl_6 = 149{,}12 : x.$$

$$x = 483{,}841$$

$$-2\,KCl + 2\,Cl_2 = 290{,}96$$

$$Ir = 192{,}881.$$

c) Aus dem gefundenen Kaliumchlorid und dem gefundenen Iridium:

$$30{,}820 : 39{,}880 = 149{,}12 : x.$$

$$Ir = 192{,}956$$

d) Aus dem gefundenen Chlorverlust und dem gefundenen Iridium:

$$29{,}291 : 39{,}88 = 141{,}840 : x.$$

Ir = 193,116.

II. Aus den Analysen des Ammonium-hexachloro-irideats:

56,268 : 43,732 = 248,844 : x.

Ir = 193,403.

Im Mittel ergibt sich somit aus den Analysen des Kaliumsalzes die Zahl **192,974**, aus den Bestimmungen des Ammoniumsalzes der Wert **193,403**.

Das Gesamtmittel aller Versuche gibt Ir = **193,188**.

A. Joly[1]) bestimmte im Jahr 1890 das Atomgewicht aufs neue und fand die Zahl 192,75 (bezogen auf Wasserstoff = 1.) Er benützte zu seinen Versuchen Kalium- und Ammoniumpentachloro-irideat, das nach dem Trocknen bei 120° im Wasserstoff- und darauf im Kohlensäurestrome erhitzt wurde.

Als die vorliegende Arbeit experimentell gerade abgeschlossen war, erschien eine kurze Mitteilung von E. H. Archibald[2]) der über nur zwei Analysen des Kalium-hexachloro-irideats berichtet und für Iridium den Wert 192,9 aufstellt.

b) Ausgangsmaterialien.

Das Metall, welches zu unseren Versuchen zur Verfügung stand, setzte sich aus zwei von W. C. Heraeus bezogenen und in der Fabrik bereits in hervorragender Weise gereinigten Proben zusammen, von denen die erste aus 72 g, die zweite aus 70 g bestand. Erhalten wurden aus dem erstgenannten Material 13 g, aus der zweiten Probe 10 g reine Analysensubstanz.

Die erste Probe wurde wie üblich aufgeschlossen und in Ammoniumhexachloro-irideat verwandelt, das mehrmals aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert und in der oben bereits beschriebenen Weise in Iridechlorid übergeführt wurde. Aus der salzsauren Lösung dieses letzteren Produktes wurde durch wenig überschüssiges Ammoniumchlorid erneut Ammoniumhexachloro-irideat gefällt, das man durch Kristallisation aus Salzsäure reinigte.

Das Salz wurde bei 105° getrocknet und in großen Porzellanschiffchen im Wasserstoffstrom reduziert. Hierbei

---

[1]) Compt. rend. **110**, (1890) 131; Z. anal. Chem. **29** (1890), 747.

[2]) Z. anal. Chem. **49** (1910), 392.

wurden verschiedene Beobachtungen gesammelt, die für den Analysengang später von großem Werte waren.

Dieses Metall wurde zu verschiedenen anderen Versuchen gebraucht und in einzelnen kleinen Anteilen immer wieder über Iridechlorid und Ammonium-hexachloro-irideat gereinigt.

Das Material war nach allen diesen Reinigungen frei von fremden Metall.

Die zweite uns gelieferte Probe war hervorragend rein. In ihr konnte trotz zahlreicher, mühevoller Analysen eine Verunreinigung durch fremde Metalle schon direkt nicht nachgewiesen werden. Wir waren also der unangenehmen Aufgabe, das Metall unter großen Verlusten reinigen zu müssen, glücklicherweise enthoben.

Aus den später mitgeteilten Analysen der aus den beiden Metallproben dargestellten Materialien läßt sich ein Unterschied betreffend deren Reinheit nicht ableiten.

Die beiden Metallproben wurden getrennt aufgeschlossen. Es mag darauf hingewiesen werden, daß der hierzu dienende Apparat vollständig aus Glas zusammengesetzt ist und keine Gummiverbindung enthält.

Zum Aufschließen bedienten wir uns der bekannten Wöhlerschen Methode, die darauf beruht, daß das Metall mit Natriumchlorid im Chlorstrome so lange erhitzt wird, bis es eine in Wasser lösliche Verbindung gibt.

Das Natriumchlorid, welches zu dem Versuche diente, war chemisch rein. Es war von befreundeter Seite für die Arbeiten über die Platinmetalle im Erlanger Laboratorium in großer Menge nach den für Atomgewichtsbestimmungen geltenden Methoden gereinigt werden[1]).

Der Aufschließungsprozeß wurde mit größter Sorgfalt geleitet und verlief in der oben schon beschriebenen Weise, so daß eine Neuschilderung hier nicht angegeben zu werden braucht.

Die Massen lösten sich nach vollendetem Erhitzen bis auf geringe Spuren von unaufgeschlossenem Metall mit der für Irideate charakteristischen Farbe auf.

[1]) Alle Einzelheiten über die Reinigung der mir zur Verfügung gestellten Materialien wird Herr Professor Dr. A. Gutbier in der demnächst erscheinenden größeren Abhandlung über das Atomgewicht des Iridiums mitteilen.

Das Wasser, welches zu allen Versuchen diente, war so gereinigt worden, daß man das vom Laboratorium gelieferte, destillierte Wasser in einer geräumigen Flasche[1]) über chemisch reinem Kalk etwa 14 Tage lang unter öfterem Umschütteln aufbewahrte und dann aus Richards-Kolben und unter Verwendung eines Quarzkühlers fraktioniert destillierte. Der Mittellauf wurde erneut über alkalischem Permanganat fraktioniert destilliert, und dann das hierbei erhaltene mittlere Destillat nochmals über wenig primären Kaliumsulfat der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei der letzten Destillation wurde ein zweiter Quarzkühler, der für diese letzte Reinigung reserviert ist, benützt.

Die letzte Fraktionierung wurde kurz vor der Verwendung des Wassers selbst ausgeführt. Ich sammelte den Mittellauf in einer Platinflasche.

Die Salzsäure von der große Mengen gebraucht wurden, erhielt ich so, daß ich ein hervorragend reines, arsenfreies Präparat von konzentrierter Salzsäure, die Herrn Professor Gutbier zur Verfügung gestellt worden war, mit dem reinsten Wasser verdünnte und aus einer zu diesem Zwecke zur Verfügung stehenden gläsernen Retorte fraktioniert abdestillierte. Das zur Arbeit benutzte Material wurde höchst sorgfältig geprüft und, trotzdem es als rein befunden wurde, nochmals fraktioniert destilliert.

Nachdem der Aufschluß des Metalls erfolgt war, wurden die beiden Proben für sich mit verdünnter warmer Salzsäure übergossen und die Flüssigkeiten durch gereinigte Filter filtriert. Die Filtrate wurden in dem beschriebenen Kolben (s. Fig. 1) gesammelt und unter Einleiten von Chlor mit verdünnten Lösungen von besonders gereinigten Ammoniumchlorid versetzt.

Das Ammoniumchlorid war nach der bekannten Methode von Stas gereinigt worden.

Fünf Liter einer kochend gesättigten Lösung des besten Handelsproduktes, das man beziehen konnte, wurden mit 500 ccm

---

[1]) Alle Gefäße, in denen gearbeitet wurde, stehen ausschließlich für Atomgewichtsbestimmungen schon seit 10 Jahren im Erlanger Laboratorium zur Benutzung. Es braucht nicht erwähnt zu werden, daß sie immer vor der Wiederbenutzung einem erneuten Reinigungsprozesse unterworfen werden.

wiederholt fraktioniert destillierter, reinster Salpetersäure, D. 1,40, versetzt und die Lösung so lange im Sieden erhalten, bis keine Chlorentwicklung mehr erfolgte. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Salzmasse wurde unter Saugen von der Mutterlauge befreit, in reinem Wasser gelöst und nach Zusatz von 50 ccm Salpetersäure wieder bis zur Beendigung der Chlorentwicklung gekocht. Das nun beim Erkalten ausfallende Salz wurde in heißem Wasser gelöst, durch schnelles Abkühlen der Lösung unter anhaltendem Umrühren wieder ausgeschieden und die Mutterlauge durch Ausschleudern mittelst der Zentrifuge entfernt. Dieser Prozeß wurde mehrmals wiederholt. Das getrocknete Salz stellte ein lockeres schneeweißes Pulver dar, das sich in Wasser völlig klar löste. Etwa 200 g des Materials wurden jetzt in einem großen, ganz aus eisenfreiem Platin bestehenden Apparate der Sublimation unterworfen. Nach Beendigung dieser letztgenannten Operation war keine wahrnehmbare Menge an fixen Bestandteilen zurückgeblieben. Das Ammoniumchlorid verflüchtigte sich beim Erhitzen in einer blank polierten Platinschale ohne die geringste Bräunung zu zeigen und ohne die Spur eines Rückstandes zu hinterlassen.

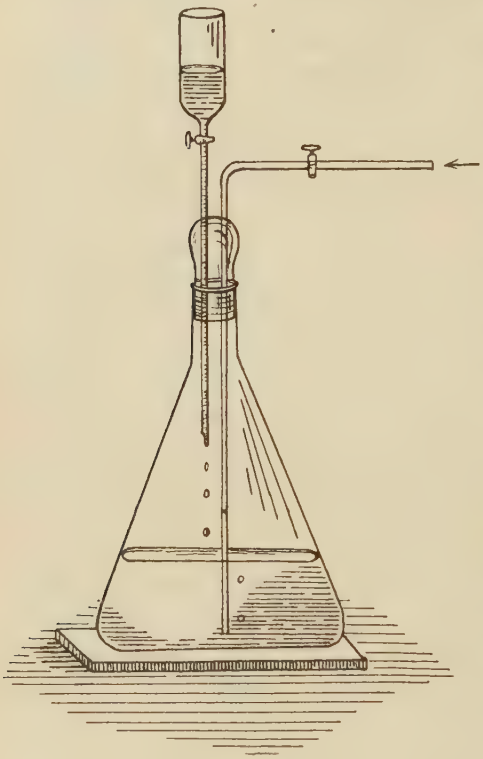

Fig. 1.

In die in dem Kolben befindliche Lösung des Natriumhexachloro-irideats wurden also zunächst einige Blasen Chlorgas eingeleitet und dann eine Ammoniumchloridlösung unter kräftigem Umschütteln langsam zugetropft, zu welcher das oben beschrie-

bene reine Ammoniumchlorid, das in der genügenden Menge reinsten Wassers gelöst worden war, verwendet wurde.

Bald schieden sich aus der verdünnten Lösung die kleinen schwarzen Kristalle des Ammonium-hexachloro-irideats ab, die auf einem gehärteten Filter gesammelt und durch Zentrifugieren in der Richards-Zentrifuge von der anhaftenden Mutterlauge befreit wurden. Nachdem die Gesamtmenge des Natriumssalzes — bei den beiden Proben natürlich gesondert — in die Ammoniumverbindung verwandelt worden war, wurden die Kristallisationen wiederum in einzelnen Anteilen unter Verwendung des gleichen Apparats, Einleiten von Chlor und Abschleudern der Mutterlauge aus der reinen Salzsäure wiederholt umkristallisiert.

Die Erfahrungen, die man im Erlanger Laboratorium bei den Alkalihalogenosalzen der Platinmetalle gesammelt hat, und die speziell von A. Gutbier und A. Krell[1]) gemacht wurden, zwangen dazu, zum Umkristallisieren verdünnte Salzsäure zu benutzen, da reines Wasser, selbst wenn es freies Chlor enthält, überaus leicht zur Zersetzung der Salze Veranlassung geben kann.

Tatsächlich tritt dann auch bei dem Ammonium-hexachloro-irideat unter länger dauernder Einwirkung von Wasser eine, wenn auch nur geringe Zersetzung der Substanz ein, die sich in den auskristallisierten Produkten bei der mikroskopischen Betrachtung durch hellere Färbung erkennen läßt.

Es mag darauf hingewiesen werden, daß sich zum Umkristallisieren des Ammoniumsalzes verdünnte Ammoniumchloridlösung nach einigen orientierenden Versuchen zu eignen scheint. Da die Verwendung dieses Lösungsmittel für eine Atomgewichtsbestimmung natürlich ausgeschlossen war, wurden weitere Versuche in dieser Hinsicht nicht angestellt.

Die Zahl der Umkristallisationen betrug bei der aus Metallprobe I dargestellten Substanz 6, bei der aus Metallprobe II dargestellten 5. Die Mutterlaugen wurden auf Metall zurückverarbeitet, also zu den Versuchen nicht weiter verwendet.

---

[1]) J. prakt. Chem. [2] 79 (1909), 235.

Das Salz entsprach in seinem chemischen und physikalischen Verhalten vollkommen den Produkten, die K. Seubert sowie A. Gutbier und K. Lindner[1]) beschrieben haben.

c) Wage und Gewichte.

Zu den Wägungen stand eine ganz neue Wage zur Verfügung, die von Paul Bunge in Hamburg angefertigt und für Atomgewichtsbestimmungen im Erlanger Laboratorium besonders angeschafft worden ist. Die nähere Beschreibung dieses kostbaren Instruments hat Herr Professor Gutbier sich für die spätere zusammenfassende Publikation vorbehalten.

Der ebenfalls neu angeschaffte Gewichtssatz wurde nach der von Richards[2]) angegebenen Methode geeicht und während der Untersuchung ständig kontrolliert.

Alle Wägungen wurden nach der Methode der Schwingung und der Substitution ausgeführt, indem als Tara ein leeres Gefäß von annähernd gleichem Gewichte diente, das man durch Platinschnitzel austarierte.

d) Analysengang.

Zur Ausführung der Atomgewichtsbestimmungen diente derjenige Apparat, der sich seit Jahren im Erlanger Laboratorium bei ähnlichen Arbeiten trefflich bewährt hat. Nur die Erhitzung der Analysensubstanz selbst wurde diesesmal auf einem anderen, ebenso sicheren, aber bequemeren Wege bewerkstelligt, insofern als mir Herr Professor Gutbier einen elektrischen Ofen zur Verfügung stellte.

Das Prinzip der Analyse war wiederum das, die Substanz im heißen Wasserstoffstrome zu zersetzen und den zurückbleibenden Iridiumschwamm unter absolut sauerstofffreiem Kohlendioxyd abzukühlen. Eine besondere Schwierigkeit ergab sich nur durch die unangenehme Eigenschaft der Analysensubstanz, im heißen Gasstrom zu versprühen. Wie dieses verhindert wurde, wird später gezeigt werden.

Eine kurze Beschreibung des durch Fig. 2 veranschaulichten Apparates möge nun folgen.

---

[1]) Z. physik. Chem. 69 (1909), 304.
[2]) Z. physik. Chem. 33 (1900), 605.

In dem Kippschen Apparate A wurde Wasserstoff, in dem Apparate B Kohlendioxyd entwickelt. Beide Gase hatten je ein System von drei Waschflaschen a, b, c, und a_1, b_1, c_1, zu passieren. Waschflasche c und c_1 schließen an die beiden Schenkel eines ⊥-Rohres an, die mit Glashähnen d und d_1 versehen sind. Je nachdem nun d oder d_1 geöffnet wird, kann Wasserstoff oder Kohlendioxyd durch den Apparat geleitet werden. Das Gas hat nun weiter Reinigungsapparate zu durchströmen. Zunächst tritt es in eine Verbrennungsröhre ein, die mit schon vorher im Wasserstoffstrome ausgeglühten Kupferspiralen angefüllt ist und sich in einem kleinen Verbrennungsofen e befindet. f stellt eine mit Palladiumabest gefüllte Kugelröhre dar, an die sich eine zweite g anschließt, in welche einige Chlorcalciumkörner hineingegeben wurden. Daran schließt sich ein mit Glashahn versehenes Chlorcalciumrohr h an und weiter eine mit mehrfach umsublimiertem Phosphorpentoxyd gefüllte lange Röhre i, die durch einen Glasschliff mit dem eigentlichen Erhitzungsrohr k verbunden ist. Es sei hier erwähnt, daß alle Verbindungen durch tadellos schließende Glasschliffe hergestellt sind.

Das Erhitzungsrohr liegt in einer mit Asbest ausgelegten eisernen Rinne, die durch die beiden mit Asbest bekleideten, auf Schienen laufenden Trommeln eines elektrischen Ofens hindurchführt. Ein mit zwei Glashähnen versehenes Chlorcalciumrohr und eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche, an die noch ein langes Ableitungsrohr befestigt ist, welches den Gasstrom in den Abzug führt, schließen den Apparat nach hinten ab.

Wasserstoff wurde bereitet aus chemisch reinem arsenfreiem Zink und mehrfach destillierter und dann mit reinstem Wasser verdünnter Schwefelsäure. Das Zink war vorher platiniert worden.

Kohlendioxyd wurde entwickelt aus äußerst sorgfältig ausgekochtem Marmor und unserer reinsten Salzsäure.

Die den Kippschen Apparaten zunächst vorgelegten Waschflaschen waren mit konzentrierter Kalilauge, — der Kohlendioxydstrom hat statt dessen eine Natriumbikarbonatlösung zu passieren —, mit Kaliumpermanganat und mit reiner konzentrierter Schwefelsäure gefüllt. In der Verbrennungsröhre durch die reduzierten Kupferspiralen, sowie weiter durch den

Palladiumasbest wurden die letzten Reste von Sauerstoff entfernt; das so gereinigte Gas wurde nochmals durch Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd scharf getrocknet.

Zur der Atomgewichtsbestimmung benutzten wir große und breite Schiffchen aus Meißener Porzellan, die sorgfältigst gereinigt und zu konstantem Gewicht gebracht worden waren. Da diese notwendigen Manipulationen in den in den letzten Jahren unter Leitung von Herrn Professor Gutbier ausgeführten Arbeiten schon so oft ausführlich beschrieben worden sind, verweise ich auf die Angaben meiner Vorgänger. Daß unendlich viel Geduld dazu gehört, bis bei den relativ großen Schiffchen konstantes Gewicht erreicht ist, kann auch ich versichern.

Ehe nicht dreimal Gewichtskonstanz beobachtet worden war, wurde kein Schiffchen zur Benützung herangezogen. Zum Aufbewahren der Porzellanschiffchen dienten die bekannten, zu diesem Zwecke dienenden Wägeröhrchen, die mit zwei eingeschliffenen und absolut luftdicht schließenden Glasstopfen versehen waren. Gewogen wurde, nachdem die Materialien zwei Stunden neben der Wage gestanden hatten.

Eine uns angemessen erscheinende Menge der Analysensubstanz wurde im Achatmörser feinst gepulvert und in das vorbereitete Schiffchen eingetragen.

Die Hauptschwierigkeit, die sich uns im Verlaufe der Zersetzung des Ammonium-hexachloro-irideats darbot, und der wir auch mehr negative Resultate, als wir befürchtet hatten, zu verdanken hatten, bestand darin, daß die Reduktion des Salzes nicht ohne Stäuben vor sich zu gehen schien, und daß es bei der Sublimation des Ammoniumchlorids so aussah, als ob Spuren von Iridium mitgerissen wurden. Wir konnten hier die gleiche Beobachtung machen, wie sie schon Seubert beschreibt, und wie es auch bei den Bestimmungen des Atomgewicht des Rhodiums der Fall war.

Um dieses so unangenehme Stäuben zu verhindern, wurde die Analysensubstanz vor dem Einfüllen in das Schiffchen so fein als nur irgendwie möglich gepulvert. Aber auch dieses Mittel half nicht sehr viel. Immer wurde das Stäuben der Substanz an der dem Gasstrome abgewandten, also am hintersten Teile des Schiffchens befindlichen Substanzmenge beobachtet,

und zwar immer nur dann, wenn die letzten größeren Reste des Ammoniumchlorids, das sich auf die unzersetzten Teile des Analysenmaterials ziemlich fest auflagert, aus dem Schiffchen vertrieben werden müssen: So kamen wir schließlich auf den Gedanken, das Schiffchen nur bis etwa $^3/_4$ mit Substanz anzufüllen, den übrigen, von Wasserstoffstrom zuletzt bestrichenen Teil aber frei zu lassen. Dieser kleine Kunstgriff bewährte sich denn auch ganz vortrefflich.

Es sind ferner zahlreiche Versuche angestellt worden, um zu sehen, ob es nötig war, das Porzellanschiffchen durch ein entsprechend zubereitetes Platinblech vor der direkten Berührung mit dem Glasrohre zu schützen. Es zeigte sich jedoch, daß diese den Analysengang nicht gerade erleichternde Vorsichtsmaßregel unnötig war, da der Heräusofen sich so vortrefflich regulieren ließ, wie es bei den früheren Untersuchungen mit Hilfe eines gewöhnlichen Brenners nur möglich gewesen war, wenn immer mindestens zwei Herren zusammen die Zersetzung leiteten. Tatsächlich konnte der Prozeß nun so geleitet werden, daß uns kein Fall vorkam, in dem das Schiffchen nicht hätte glatt aus dem Reduktionsrohr herausgeholt werden können oder das Glas oder das Porzellan irgendwie korrodiert gewesen wäre.

Die Temperatur im Ofen wurde während der Versuche mittelst eines Thermoelements kontrolliert. Außerdem mag darauf hingewiesen werden, daß direktes Erhitzen des ganzen Schiffchens nach der Art der Ausführung unserer Bestimmung ausgeschlossen und das Erhitzen des reduzierten Produktes auf allerkürzeste Zeit beschränkt war.

Das mit Substanz gefüllte Schiffchen mußte getrocknet werden. Daher wurde eine größere Versuchsreihe darüber angestellt, welche Temperatur bei diesem Prozeß zu benutzen sei. Man hielt die Temperaturen zwischen 90° und 130° im Trockenschranke konstant und erhitzte die Untersuchungsobjekte immer 2 Stunden lang.

Nach zweistündigem Stehen neben der Wage wurde das Gewicht des mit Substanz gefüllten Schiffchens wieder bestimmt. Diese Operation wurde so oft wiederholt, bis das Gewicht konstant war.

Es zeigte sich im Laufe der Versuche, daß die Substanz am besten bei einer Temperatur von 120° getrocknet wurde,

während eine Temperatur unter 100° das Endresultat beeinträchtigte, da das Salz, wie sich zeigte, doch noch Spuren von Feuchtigkeit selbst nach halbjährigen Stehen im von Zeit zu Zeit immer wieder luftleer gepumpten Exsikkator über Phosphorpentoxyd in sich einschloß. Durch das Trocknen konnte im Durchschnitt eine Abnahme des Gewichtes der gewogenen Substanz bis zu 0,04% konstatiert werden. Höhere Temperaturen als 120° anzuwenden, erscheint nach meinen Versuchen nicht ratsam.

Nachdem bei 120° konstantes Gewicht erreicht war, wurde das Schiffchen mittelst einer Platinzange vorsichtig in das Erhitzungsrohr eingeführt, der ganze Apparat luftdicht verbunden und etwa 10 Minuten Kohlendioxyd hindurchgeleitet, um sicher alle Luft zu verdrängen. Dann ließen wir einen nicht zu schnellen Wasserstoffstrom hindurchgehen. Gleichzeitig wurden die Kupferspiralen auf Rotglut gebracht und die eine Trommel des elektrischen Ofen auf 200° eingeschaltet.

Mit dem elektrischen Ofen, der von W. C. Heraeus in Hanau angefertigt war, konnten durch Einschaltung verschiedener Widerstände Temperaturen bis etwa 2000° erzielt werden. Da aber die niedrigste Temperaturgrenze schon 200° betrug, mußte sehr darauf geachtet werden, daß die Trommeln des Ofens bei Beginn des Versuches ein gutes Stück von dem Schiffchen mit der Analysensubstanz entfernt waren. Für den Anfang der Zersetzung genügte die Temperatur des heißen Wasserstoffstromes vollkommen. Mit fortschreitender Reduktion wurde dann die Trommel immer näher an die Stelle, wo das Schiffchen sich im Glasrohr befand, herangerückt und dann Stück für Stück über dasselbe langsam geschoben. Gewöhnlich nahm die erste Reduktion, bis es so weit war, daß das Schiffchen mit dem reduzierten Metall sich ganz innerhalb der Trommel befand, vier bis fünf Stunden in Anspruch.

Im übrigen verlief der Zersetzungsprozeß normal. Das Ammoniumchlorid sublimierte, indem es sich am Glasrohr, am Schiffchen und auf der noch unzersetzten Substanz niederschlug und vor dem vorrückenden Ofen langsam hergetrieben wurde. Es erwies sich dabei als sehr vorteilhaft, daß der Ofen gleichzeitig das Glasrohr auf eine Länge von etwa 30 cm erhitzte, so daß das Ammoniumchlorid nicht zurücksublimieren konnte.

Nachdem also die erste Reduktion nach etwa vier bis fünf Stunden beendigt war, wurde im sauerstofffreiem Kohlendioxydstrome erkalten gelassen. Dies nahm etwa 3 Stunden in Anspruch.

Nach dem vollständigen Erkalten wurde das Schiffchen in das Wägerohr übergeführt, genau so wie es in den älteren Dissertationen aus dem Erlanger Laboratorium beschrieben worden ist.

Nachdem das nun mit reiner Luft gefüllte Glasrohr 2 Stunden neben der Wage gestanden hatte, wurde das Gewicht wieder bestimmen.

Dieser Prozeß wurde so oft wiederholt, bis das Gewicht konstant war, was durchschnittlich erst bei der 7. und 8. Wägung erreicht wurde. Bei diesen Reduktionen, die allerdings der Zeit nach wesentlich kürzer waren, als die ersten, wurde jedoch die Temperatur vorsichtig gesteigert, ohne daß das Glas hätte angegriffen werden können.

Daß das Endresultat der einzelnen Bestimmungen sich nicht änderte, wenn das mit dem Iridium gefüllte Schiffchen nach der letzten Reduktion in der Luftleere erhitzt wurde, mag kurz noch angeführt werden.

In folgender Tabelle seien nun die Resultate der Bestimmungen angegeben, die ohne Unfall zu Ende geführt werden konnten.

Bei den Berechnungen wurden die von der internationalen Atomgewichtskommission für 1910 aufgestellten Werte

$H = 1{,}008$; $N = 14{,}01$; $Cl = 35{,}46$; $(2\,NH_4Cl + 2\,Cl_2 = 248{,}844)$

zu Grunde gelegt. Alle Ergebnisse sind auf den luftleeren Raum korrigiert.

Nr.	Angew. Sbst. in g	Gef. Iridium in g	Verlust $= (NH_4)_2Cl_6$ in g	Gef. % Ir	Atom Gewicht
III.	1,72348	0,75205	0,97143	43,635	192,645
V.	1,77984	0,77654	1,00330	43,629	192,598
VI.	1,78837	0,78011	1,00826	43,621	192,533
VIII.	1,15161	0,50249	0,64912	43,634	192,635
X.	1,73794	0,75838	0,97956	43,636	192,654

Mittel
= 192,613
ohne VI = 192,633.

Es sei nochmals erwähnt, daß die Analysen von Material herrühren, das zu verschiedenen Zeiten und unabhängig von einander hergestellt worden war. Demnach gehören zusammen III, V und X und ebenso VI und VIII.

Man sieht, daß dieser von mir gefundene Wert, **192,6**, von dem von der internationalen Atomgewichtskommission aufgestellten abweicht.

Ich entspreche einem mir von Herrn Professor Gutbier persönlich geäußerten Wunsche, wenn ich erkläre, daß es sich bei meiner Untersuchung nur um eine vorläufige Bestimmungsreihe handelt, und bitte, daß man sich auf eine nähere Diskussion der hier mitgeteilten Resultate nicht eher einlassen möchte, ehe nicht die groß angelegten Untersuchungen, die im Erlanger Laboratorium in Angriff genommen sind, einen endgültigen Entscheid gebracht haben. Aus diesem Grunde verzichte ich auch auf eine Diskussion des von mir erhaltenen Wertes, der in späteren Abhandlungen noch eingehend besprochen werden wird.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen unter der äußerst liebenswürdigen Leitung des Herrn Professor Dr. Alexander Gutbier angefertigt. Ihm, wie Herrn Professor Dr. Otto Fischer sage ich an dieser Stelle für das Interesse, das sie meinen Studien jederzeit entgegenbrachten, meinen herzlichsten Dank.

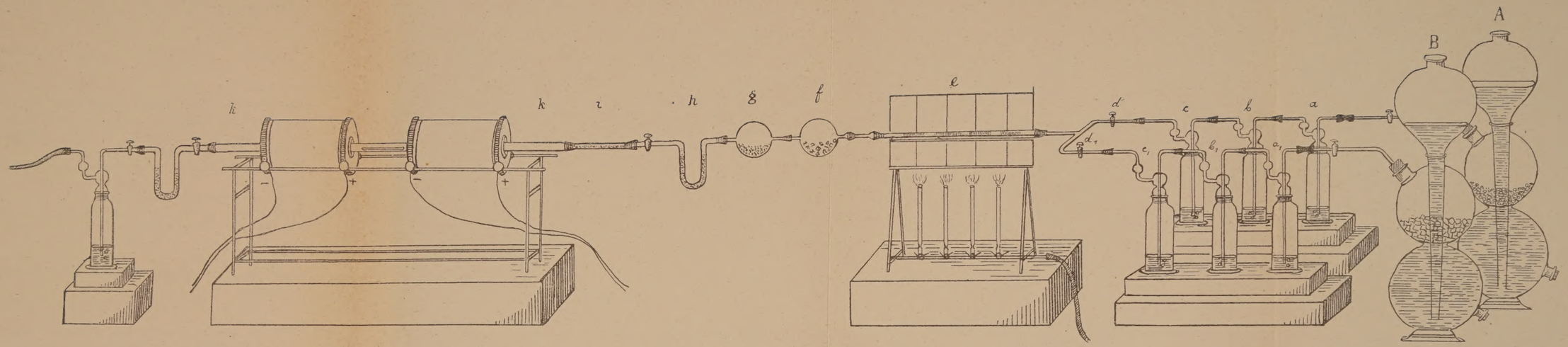

Fig. 2.

Tabelle für die Reaktionen der Pentachloro-aquo-irideate[1]).

Salz		$K_2\left[Ir\begin{smallmatrix}OH_2\\Cl_5\end{smallmatrix}\right]$	$\left[Ir\begin{smallmatrix}(NH_4)\\OH_2\\Cl_5\end{smallmatrix}\right]$	$Rb_2\left[Ir\begin{smallmatrix}OH_2\\Cl_5\end{smallmatrix}\right]$	$Cs_2\left[Ir\begin{smallmatrix}OH_2\\Cl_5\end{smallmatrix}\right]$
Einwirkung	Farbe des gepulverten Salzes	dunkelolivenbraun	braun	dunkelrotbraun	rotbraun
von H_2O	in der Kälte	leicht löslich Lsg. hellgelb	leicht löslich Lsg. rosagelb	schwer löslich Lsg. hellgelb	schwer löslich L. schwach rosa
	in der Wärme	Lsg hellgelb	Lsg. rosa	leichter löslich Lsg. gelb	leichter löslich Lsg. gelblich
	beim Kochen	Lsg. fast farbl.	Lsg. fast farbl.	Lsg. fast farbl.	Lsg. fast farbl.
verd. HCl	in der Kälte	Lsg. hell orange	Lsg. gelblich	leicht löslich Lsg. gelbrosa	leicht löslich Lsg. gelbrosa
	beim Kochen	Lsg. orange	Lsg. schw. gelb	Lsg. klar gelb	Lsg. klar gelb
verd. HBr	in der Kälte	Lsg. rotgelb	Lsg. rotgelb	Lsg. gelb	Lsg. gelb
	beim Kochen	Lsg. dunkelgelb	L. etw. dunkler	L. etw. dunkler	L. etw. dunkler (orange)
	beim Erkalten	Lsg. gelblich	Lsg. rotgelb	Lsg. gelb	Lsg. gelb
Bromdämpfen oder Chlor		Die Lösungen sämtlicher vier Aquosalze nehmen eine tiefrotbraune Farbe an, die des gewöhnlichen Hexachloro-irideats.			
verd. KOH	in der Kälte	Eintreten einer hellgrünen Färbung			
	beim Kochen	Lösung trübt sich und wird undurchsichtig			
	beim Erkalten	Abscheidung eines voluminösen tiefblauen Niederschlages			

[1]) Die Lösungen der gewöhnlichen Hexachloro-irideate sind sämtlich dunkel, in verschiedenen Nüancen rot gefärbt, sie werden beim Erhitzen dunkler und zersetzen sich bei längerem Kochen.

Lebenslauf.

Ich, Johann Diedrich Hoyermann wurde am 4. Dezember 1886 als Sohn des Fabrikbesitzers Johann Diedrich Hoyermann und seiner Ehefrau Lilly geb. Reich zu Nürnberg geboren und im protestantischen Glauben getauft und erzogen. Nach dem Besuche der Vorschule trat in das Kgl. Melanchthongymnasium Nürnberg ein, das ich im Sommer 1905 absolvierte. Sodann widmete ich mich an der Universität München dem Studium der Chemie, das ich im Wintersemester 1907/08 an der Universität Würzburg und vom Sommersemester 1908 an der Universität Erlangen fortsetzte, wo ich im Sommersemester 1910 vorliegende Arbeit vollendete.